

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-191510

(43)Date of publication of application : 26.08.1986

(51)Int.Cl.

C01B 31/08  
C01B 21/04

(21)Application number : 60-029341

(71)Applicant : CHLORINE ENG CORP LTD

(22)Date of filing : 19.02.1985

(72)Inventor : KASHIWASE MASAHARU

## (54) PRODUCTION OF CARBONACEOUS MOLECULAR SIEVE FOR CONCENTRATING NITROGEN

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To produce the titled molecular sieve adsorbing selectively only O<sub>2</sub> and having a large extent of adsorption per unit amount by slightly activating granulated carbon after dry distillation, immersing the activated granulated carbon in a soln. of coal tar in an org. solvent, and heat treating it.

**CONSTITUTION:** Granulated carbon obtd. by granulating a mixture of a carbonaceous material such as coal, charcoal or coconut husk carbon with a binder such as coal tar (pitch) is dry-distilled at 750W950° C for 1W60min in an inert gas and activated at 750W950° C for 30minW6hr in an atmosphere of steam or gaseous CO<sub>2</sub>. 100pts.wt. of the activated granulated carbon are immersed in 20W80pts.vol. by volume of a soln. of coal tar in an org. solvent such as benzene. The amount of the coal tar in the soln. is 1W10wt% of the amount of the granulated carbon. The granulated carbon is then heat treated at 750W950° C in an inert gas for 10minW2hr to carbonize the coal tar.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-191510

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)8月26日

C 01 B 31/08  
21/04

6750-4G  
7508-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 窒素濃縮用炭素分子篩の製法

⑯ 特 願 昭60-29341

⑰ 出 願 昭60(1985)2月19日

⑱ 発 明 者 柏 瀬 正 晴 岡山市藤田654-3 清水コーポ西棟2F11号  
⑲ 出 願 人 クロリンエンジニアズ 東京都港区虎ノ門2丁目1番1号 商船三井ビル  
株式会社

明 細 書

1. 発明の名称

窒素濃縮用炭素分子篩の製法

2. 特許請求の範囲

(1) 炭素分子篩の製造工程において、造粒炭を乾留後、低度に賦活を行なった後、所定量のコールタールピッチを有機溶媒に溶解した溶液中に浸漬し、当該浸漬処理後の造粒炭を熱処理することの特徴とする炭素分子篩の製造方法。

(2) 賦活後の造粒炭の酸素平衡吸着量が、1気圧、25℃の条件下で8Ncc/g造粒炭以上である特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。

(3) 有機溶媒がベンゼン、ナフタレン油、アントラセン油である特許請求の範囲第(1)項または第(2)項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は、圧カスイング吸着(PSA)方式を利用して空気中から高純度の窒素を濃縮製造するた

めの吸着剤である高性能の炭素分子篩の製法に関する。

(従来技術)

近年、窒素の需要が急増し、特に従来の深冷分離法に比べ、純度的には劣るが、安価にオンサイトで窒素が製造できるPSA方式窒素製造装置が脚光を浴びるようになってきた。そして、このPSA方式窒素製造装置の核となるのが炭素分子篩(Carbon Molecular Sieves, 以下CMSと示す)と言われる吸着剤であり、このCMSの吸着性能により、装置の優劣が決定するといっても過言ではない。

CMSに求められる性能として、吸着容量が大きいことおよび酸素と窒素の選択吸着性が高いことが挙げられる。更に詳しく言えば、各分子の径が酸素2.8Å×3.9Å、窒素3.1Å×4.3Åであることから、CMSの超ミクロ細孔の径が3Å程度でかつ、均一に多量に存在していることが必要となる。

従来CMSの製法として、例えばコークスを高温(600~900℃)で熱処理しながら、熱分解性

炭化水素をキャリアーガスと共に送入し、超ミクロ細孔入口に炭化沈着させる方法が提案されているが(特公昭52-18675号公報)、この方法は温度制御、炭化水素量の制御が難しくかつ高価である。更に上記欠点を改良して、コークスに常圧減圧下で200~360℃の沸点を持つ有機化合物を含浸させ、乾燥処理(コークス化しない)する方法が提案されているが(特開昭49-106982号公報)、この方法も炭化していないために、経時的な劣化が起これと推定される。

また、5Å以上の均一な細孔を有する吸着剤に細孔径以上の分子径を持つ炭化水素を吸着させ熱処理して細孔径の調整を行なう方法が提案されているが(特開昭56-130226号公報)、この方法も炭素水素濃度、同供給量、熱処理温度の制御が難しく、工業的に均一な品質のCMSを製造することが難しい。

更に、やし殻炭粉末にコールタールまたはコールタールピッチを加え造粒し、乾留後酸洗し、1~3%のコールタールまたはコールタールピッチ

製法を提供することにある。

#### 〔発明の構成〕

本発明は、炭素分子篩の製造工程において造粒炭を乾留後、低度に賦活を行なった後、所定量のコールタールピッチを有機溶媒に溶解した溶液中に浸漬し、当該浸漬処理後の造粒炭を熱処理することにより炭素分子篩を製造する方法である。

以下、本発明をより詳細に説明する。

本発明に使用する造粒炭の原料としては、ミクロ細孔の特に発達したやし殻炭が適しているが、石炭系、木炭系の炭素質材料を使用することもできる。これにバインダーとして、コールタール、コールタールピッチ、パルプ廃液等通常使用されるバインダーを加え造粒する。

この造粒炭を750~950℃において1~60分間窒素、アルゴン等の不活性ガス中で乾留した後、引き続き賦活処理を行なう。

賦活処理は、水蒸気、空気、炭酸ガス、酸素等通常の賦活用ガスが使用できるが、反応性が種々な炭酸ガスが特に適する。炭酸ガス単独あるいは

を加熱含浸し950~1000℃で熱処理する方法が提案されているが(特開昭59-45914号公報)、この方法では、乾留のみのため吸着容量が小さいこと、コールタールまたはコールタールピッチの加熱含浸工程における不均一性、および最終熱処理が950~1000℃のため細孔の熱収縮が起これ、吸着量が低下するというような欠点がある。

#### (発明が解決しようとする問題点)

以上述べたような従来技術は、主として酸素と窒素の選択性を上げるための超ミクロ細孔径の調整方法に関するものであるが、本発明者らは、該方法の改良につき種々検討した結果、選択性に加えてCMSの吸着容量が、より重要なウェイトを占めていることを発見し、本発明に到達したものである。すなわち本発明の目的は、従来法に比べて超ミクロ細孔径を調整する工程の前に、賦活工程を行なうことにより、CMSの吸着容量を大きくすること、およびコールタールピッチを有機溶媒に溶解した溶液中に浸漬して均一な孔径調整を行なうことの2点により、より高性能のCMSの

はキャリアーガスとして窒素、アルゴン等の不活性ガスを使用して希釈した炭酸ガスを流しながら、750~950℃好ましくは850~950℃の温度で30分~6時間賦活処理を行なう。

この賦活後の造粒炭の吸着性能を、次のような方法にて評価する。すなわち、所定量の賦活後の造粒炭を真空脱気し、1気圧、25℃の純酸素ガスを流し、造粒炭単位重量あたりの酸素平衡吸着量を $q_{02}$ (Ncc/g造粒炭)として求める。この方法における酸素平衡吸着量 $q_{02}$ が8 Ncc/g造粒炭となるような賦活処理が、上記賦活工程において達成される。 $q_{02}$ が8 Ncc/g造粒炭以下の造粒炭を次工程の孔径調整工程に使用すると、吸着容量が小さく所望の性能を出すCMSとはなり難い。

また賦活工程を行なうにあたり、造粒前の原料である炭素質材料を低度に賦活処理したものを使用することもできる。

続いて孔径調整のために、コールタールピッチをベンゼン等の有機溶媒に溶解した溶液中に、賦活処理した造粒炭を浸漬する。本工程は、従来法

に比べ次の利点を持つ。即ち、第1に溶液状態であるため、造粒炭のマイクロ細孔内に均一にコールタールピッチ/ベンゼン溶液が浸透していくため、孔径調整が均一に行なわれる。第2に、使用する有機溶媒であるベンゼン、ナフタレン油、アントラセン油が最小厚み3.3 Å程度であり、鹽素/酸素の分離に必要な超マイクロ細孔内に先に浸透するため、当該超マイクロ細孔の容量を減少させることなく、コールタールピッチが鹽素/酸素の分離に不必要なマイクロ細孔を閉塞して孔径調整が成されるということである。

コールタールピッチの添加量は、賦活工程後の造粒炭の酸素吸着量により異なるが、造粒炭重量に対し1～10重量パーセント、好ましくは3～8重量パーセントである。またコールタールピッチを溶解させる有機溶媒の量としては造粒炭100重量部に対し20～80容量部、好ましくは30～60容量部である。

上記浸漬工程を終了した造粒炭を熱処理し、添加したコールタールピッチを炭化させ、CMSを

製造する。熱処理は、造粒炭のマイクロ細孔の熱収縮が開始しない温度750～950℃、特に好ましくは800～900℃で10分～2時間行なうのが良い。この熱処理は、不活性ガス中で行ない、熱処理終了後も不活性ガス中で冷却してCMSが製造される。

以下実施例により本発明方法を詳細に説明するが、本発明方法はこれらに限定されるものではない。

#### (実施例)

直径3mm、長さ3～5mmの円筒状の造粒炭を850℃で30分鹽素ガス雰囲気下で乾留後、純炭酸ガスを流しながら850℃で4時間賦活処理を行なった。賦活処理後の造粒炭は、1気圧、25℃で8.3 Ncc/g造粒炭の酸素平衡吸着量を示した。当該造粒炭を造粒炭に対して5重量%のコールタールピッチを溶解した50<sup>重量部</sup>のベンゼン溶液に浸漬し、ベンゼンを蒸発させ乾燥した後、900℃で30分鹽素ガス雰囲気下で熱処理し、CMSを製造した。このCMSを以下に示す測定法(定

容法)にて性能評価を行なった。即ち、約1gのCMSを真空脱気し、550mmHg、25℃の酸素あるいは鹽素を満たした容器と連結し、系内の圧力の経時変化を測定した。圧力と時間(対数値)との経時変化を、超マイクロ孔内拡散の理論曲線により解析し、酸素/鹽素の選択性(拡散係数比 $D_{O_2}/D_{N_2}$ )を求め、同時に酸素、鹽素の平衡吸着量を求めた(拡散係数については、芳原、鈴木ら:「International Symposium on Carbon, New Processing and New Application 1982, Toyohashi, p 435参照」)。

更に製造したCMSをランダムに5点サンプリングし、上述の性能評価を行ないバラツキが小さいことが確認された。結果を表1に示す。

#### (比較例1)

実施例において、乾留後、賦活工程を行わずに次の工程に移った。

乾留後の造粒炭は1気圧、25℃で6.2 Ncc/g造粒炭の酸素平衡吸着量を示した。当該造粒炭を使用し、造粒炭に対して2重量%のコールタールピッチを使用した以外は実施例と同様の条件にて処

理してCMSを製造した。このCMSを実施例と同様の方法で性能評価およびバラツキを測定した。結果を表1に示す。

#### (比較例2)

実施例において賦活した造粒炭に、造粒炭に対して5重量%のコールタールピッチをベンゼンに溶解させず、造粒炭とコールタールピッチを混合し、ロータリーカルンにより900℃で30分鹽素ガス雰囲気下で攪拌しながら熱処理しCMSを製造した。このCMSを実施例と同様の方法で性能評価およびバラツキの測定を行なった。結果を表1に示す。

表 1

		実施例	比較例1	比較例2
酸素平衡吸着量 (Ncc/g CMS)	$\bar{x}$	7.3	5.6	6.5
	$\sigma_x$	0.2	0.2	1.8
鹽素平衡吸着量 (Ncc/g CMS)	$\bar{x}$	7.5	5.7	6.4
	$\sigma_x$	0.3	0.2	1.5
拡散係数比 $D_{O_2}/D_{N_2}$	$\bar{x}$	2.5	3.0	1.8
	$\sigma_x$	3	2	8

\*)各値は5回の測定の平均値である。

特開昭61-191510(4)

上記実施例と比較例のCMSを用い、次の条件下でPSA方式で空気から高純度酸素の製造を行った。結果を表2に示す。

(条件) 吸着塔 0.8 l / bed  
 吸着圧力 4 Kg / cm<sup>2</sup> G  
 脱着圧力 70 Torr  
 半サイクルタイム 2分  
 空間速度(SV) 1 min<sup>-1</sup>

のみを選択的に吸着し、かつ単位量あたりの吸着量が大きいため、高純度の酸素を多量に製造することができる。

特許出願人 クロリンエンジニアーズ株式会社

同 代理人 弁護士 森 浩 之

表 2

	実施例	比較例1	比較例2
酸素純度(%)	99.9	99.2	95.0

(発明の効果)

本発明では、酸素分子篩を製造する際に、造粒炭を賦活して吸着量を増大させ、引き続きこの造粒炭をコールタールピッチを溶解させた有機溶媒に浸漬し、酸素/酸素の分離に不必要なミクロ細孔を閉塞して孔径調整を行なうようにしてある。従って、本発明により製造された分子篩は、酸素